

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 MAI 1916.

PRÉSIDENTE DE M. CAMILLE JORDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur certains groupes à cercle principal liés aux formes quadratiques d'Hermite.* Note de M. G. HUMBERT.

1. Dans un Mémoire ingénieux et profond ⁽¹⁾, M. Picard a révélé le premier l'existence et les propriétés principales du groupe automorphe, G , qui correspond aux transformations en elle-même d'une forme quadratique indéfinie d'Hermite à coefficients entiers; il a donné une méthode pour former le domaine fondamental d'un tel groupe et l'a appliquée à la forme $xx_0 - 2yy_0$. En 1890 (*Math. Ann.*), M. Bianchi a indiqué une interprétation géométrique de la réduction des formes d'Hermite, étendant ainsi à l'espace, avec une très grande élégance, les résultats de Stephen Smith relatifs aux formes binaires, et donnant, pour le domaine fondamental du groupe G , une image géométrique extrêmement remarquable. Le traité des *Fonctions automorphes*, de MM. Fricke et Klein, ajoute à cette théorie d'intéressants développements et des exemples étudiés jusqu'au bout.

Il semble cependant que les méthodes précédentes, auxquelles on peut joindre celle des symétries, ne fournissent le domaine fondamental qu'au prix d'assez longs calculs; les considérations qui suivent, susceptibles d'extension dans bien des sens, conduisent à un procédé beaucoup plus rapide : elles se rattachent à celles que j'ai exposées ⁽²⁾ en vue de la réduction des formes indéfinies d'Hermite dans un corps quadratique imaginaire.

⁽¹⁾ *Annales de l'École Normale*, 1884.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 161, 1915, p. 189 et 227.

Pour simplifier l'exposé, nous nous bornerons au cas de la forme quadratique $xx_0 - Dyy_0$, où D est un entier réel positif; le groupe G est alors celui des substitutions

$$(1) \quad z' = \frac{\lambda z + Dv_0}{vz + \lambda_0},$$

λ et v désignant des entiers complexes, qui ont pour conjugués λ_0 et v_0 , et qui satisfont uniquement à la condition

$$(2) \quad \lambda\lambda_0 - Dvv_0 = 1.$$

2. *Réduction relative de certaines formes positives.* — La sphère Σ , représentative de la forme $xx_0 - Dyy_0$, a pour équation

$$(3) \quad X^2 + Y^2 + Z^2 - D = 0;$$

tout point de Σ est l'image d'une forme positive d'Hermite, $\varphi(x, y)$. L'expression générale de ces formes φ est la suivante :

$$(4) \quad \varphi(x, y) = (\zeta\zeta_0 + D)xx_0 - 2D\zeta yx_0 - 2D\zeta_0 xy_0 + D(\zeta\zeta_0 + D)yy_0,$$

expression dans laquelle ζ est un paramètre imaginaire et ζ_0 son conjugué; on peut supposer, de plus, que le point analytique ζ est à l'intérieur ou sur le contour du cercle $X^2 + Y^2 = D$; $Z = 0$, équateur de la sphère Σ . Enfin ce point est la projection stéréographique, sur le plan $Z = 0$, à partir du pôle sud de Σ , du point représentatif de la forme φ .

Cela posé, considérons une forme φ et appliquons-lui les substitutions binaires ⁽¹⁾ qui répondent aux substitutions (1), à savoir

$$(5) \quad \begin{cases} x = \lambda x_1 + Dv_0 y_1, \\ y = v x_1 + \lambda_0 y_1, \end{cases}$$

x_0 et y_0 subissant la substitution imaginaire conjuguée : φ deviendra une forme du même type, soit φ_1 , dont le premier coefficient sera $\varphi(\lambda, v)$. Choisissons λ, v , parmi les systèmes d'entiers liés par (2), de manière que $\varphi(\lambda, v)$ soit le plus petit possible : nous dirons que φ_1 est une *réduite relative* et que son premier coefficient est son *minimum relatif*.

Nous appellerons *domaine de réduction*, et nous désignerons par \mathcal{O}_0 , la région du plan $Z = 0$ où se trouvent les points ζ qui répondent aux réduites

⁽¹⁾ Ces substitutions sont celles de déterminant $+1$, qui n'altèrent pas la forme

$$xx_0 - Dyy_0.$$

relatives; la projection de \mathcal{O}_0 sur la sphère Σ , à partir du pôle sud, est la région où se trouvent les points représentatifs des formes φ qui sont des réduites relatives.

Il est clair que deux formes φ , équivalentes par une substitution du type (5), donnent naissance aux mêmes réduites relatives et ont même minimum relatif, c'est-à-dire même minimum pour des systèmes $x = \lambda$, $y = \nu$, vérifiant (2).

3. *Recherche du domaine de réduction.* — On trouvera \mathcal{O}_0 en écrivant que la forme (4) est réduite relative; c'est-à-dire que, si l'on y remplace x , y , x_0 , y_0 par λ , ν , λ_0 , ν_0 , elle prend une valeur supérieure ou égale à son premier coefficient. On arrive ainsi, en tenant compte de (2), à l'inégalité

$$(6) \quad \left(\zeta - \frac{\lambda}{\nu} \right) \left(\zeta_0 - \frac{\lambda_0}{\nu_0} \right) \geq \frac{1}{\nu \nu_0}.$$

Elle exprime que le point ζ est extérieur à un cercle, que nous appellerons *cercle* (λ, ν) , dont le centre est le point analytique $\lambda : \nu$ et dont le rayon est l'inverse de $\text{mod } \nu$: le domaine \mathcal{O}_0 est donc la région intérieure à l'équateur Σ , et extérieure à tous les cercles (λ, ν) ; rappelons que λ et ν sont deux entiers complexes assujettis seulement à vérifier (2). On abrégera beaucoup la recherche de \mathcal{O}_0 par les remarques suivantes :

- 1° Toutes les circonférences (λ, ν) sont orthogonales à l'équateur;
- 2° L'origine, $\zeta = 0$, est dans le domaine de réduction;
- 3° D'un cercle (λ, ν) se déduisent les cercles $(-\lambda, \nu)$; (λ_0, ν_0) ; $(i\lambda, \nu)$; d'où l'on conclut que \mathcal{O}_0 est symétrique par rapport aux axes de coordonnées OX , OY et à leurs bissectrices. Dès lors, il suffira de chercher à fermer, par des arcs de cercle (λ, ν) , l'angle AOX , que forme OX avec la bissectrice, OA , de OX et de OY ; on en déduira, par les symétries indiquées, un domaine, \mathcal{O}'_0 , contenant O , et limité par des arcs (λ, ν) .

Pour que \mathcal{O}'_0 soit le domaine \mathcal{O}_0 cherché, il faut et il suffit qu'aucune circonférence (λ, ν) n'y pénètre : la manière la plus rapide de le reconnaître sera évidemment de considérer les sommets ζ de \mathcal{O}'_0 , de calculer, par (4), la forme φ répondant à chacun d'eux, et de vérifier que son premier coefficient est son minimum relatif. La vérification n'exigera qu'un nombre limité d'essais.

La méthode s'applique également aux sommets (paraboliques) de \mathcal{O}'_0 qui peuvent être sur l'équateur.

Observons ici que l'équation (6) de la circonférence (λ, ν) devient indéterminée dans le cas de $\nu = 0$ (ce qui entraîne $\lambda = \pm 1$ ou $\pm i$), et seulement dans ce cas; et que les cercles $(\varepsilon\lambda, \varepsilon\nu)$ coïncident, ε désignant ± 1 ou $\pm i$.

Enfin, et c'est un résultat bien connu, si une forme φ subit la substitution (5), le point ζ , projection stéréographique du point représentatif de φ , subit la substitution (1) correspondante.

4. *Domaine fondamental du groupe G.* — Je dis que la partie \mathcal{Q} , du domaine \mathcal{Q}_0 , située au-dessus de l'axe OX , est un domaine fondamental pour le groupe G des substitutions (1).

1° Toute forme φ est réductible, par une substitution (5), à une réduite relative (au moins); cela revient à dire que tout point ζ , intérieur à l'équateur, est transformable, par une substitution (1), en un point de \mathcal{Q}_0 .

2° La substitution (1) où $\lambda = i, \nu = 0$, change ζ en $-\zeta$; dès lors tout point ζ est transformable, par une substitution (1), en un point de \mathcal{Q} .

3° Deux points distincts, ζ et ζ_1 , intérieurs à \mathcal{Q} , et dont l'un, ζ_1 , peut même être sur le contour de \mathcal{Q} , ne sont jamais équivalents dans le groupe G . Soient en effet $\varphi(x, y)$ et $\varphi_1(x_1, y_1)$ les formes (4) qui répondent à ζ et ζ_1 , respectivement,

$$\varphi = Ax x_0 + \dots, \quad \varphi_1 = A_1 x_1 x_{10} + \dots$$

Si nous admettons que ζ et ζ_1 s'équivalent dans G , c'est-à-dire par une substitution (1), φ et φ_1 s'équivalent par la substitution (5) correspondante: on en conclut d'abord $A_1 = A$, car deux réduites relatives équivalentes ont même minimum relatif, donc même premier coefficient. Et si λ et ν désignent les coefficients de la substitution (5) en question, on aura

$$\varphi(\lambda, \nu) = A,$$

et ν ne sera pas nul. Car, par (2), $\nu = 0$ exige $\lambda = \pm 1$, ou $\lambda = \pm i$; la première hypothèse donnerait, dans (1), $\zeta_1 = \zeta$ et la seconde, $\zeta_1 = -\zeta$, conséquences à rejeter, puisque ζ_1 et ζ sont distincts, et tous deux dans \mathcal{Q} . D'autre part, la relation $\varphi(\lambda, \nu) = A$ exprime que la circonférence (λ, ν) , bien déterminée (puisque ν non nul), passe par le point ζ , résultat inadmissible, puisque ce point est dans \mathcal{Q} , où ne pénètre aucune circonférence (λ, ν) , par définition même de \mathcal{Q}_0 et de \mathcal{Q} .

On a donc établi ainsi que \mathcal{Q} est, pour G , un domaine fondamental; d'ailleurs des exemples montrent que \mathcal{Q} ne coïncide pas toujours avec les domaines que fournissent les autres méthodes.

5. *Correspondance des côtés de ω .* — Dans l'équation (6) du cercle (λ, ν) , mise sous la forme

$$(7) \quad \nu \nu_0 (\zeta \zeta_0 + D) - \zeta \lambda_0 \nu - \zeta_0 \lambda \nu_0 = 0,$$

faisons la substitution (1) :

$$(8) \quad \zeta = \frac{\lambda \varepsilon \zeta' + D \nu_0 \varepsilon_0}{\nu \varepsilon \zeta' + \lambda_0 \varepsilon_0},$$

où ε désigne une unité (± 1 ou $\pm i$) quelconque, et ε_0 sa conjuguée; nous arrivons à la relation

$$\nu \nu_0 (\zeta' \zeta'_0 + D) + \zeta' \varepsilon^2 \lambda \nu + \zeta'_0 \varepsilon^2 \lambda_0 \nu_0 = 0.$$

La circonférence (λ, ν) se transforme donc, par la substitution (8), en la circonférence $(-\varepsilon^2 \lambda_0, \nu)$. On en conclut, *en s'aidant de résultats que donnerait une recherche directe*, que, au côté (λ, ν) de ω , correspond par (8) le côté $(-\varepsilon^2 \lambda_0, \nu)$: l'unité ε^2 , égale à ± 1 , n'est pas arbitraire; elle doit être choisie de telle façon que le point analytique $-\varepsilon^2 \lambda_0 : \nu$ soit situé au-dessus de OX.

On connaît par là les couples de côtés curvilignes de ω qui se correspondent dans G, et aussi, les substitutions de G qui réalisent la correspondance; quant aux deux segments opposés de OX qui sont côtés de ω , ils se correspondent par $\zeta' = i\zeta$: $-i = -\zeta$.

6. *Exemples.* — 1° Soit $D = 2$, ce qui est le cas développé par M. Picard; une solution de $\lambda \lambda_0 - D \nu \nu_0 = 1$ est $\lambda = 2 - i$, $\nu = 1 - i$; la circonférence (λ, ν) correspondante ferme l'angle AOX de OX et de la première bissectrice des axes, par un arc PQ, qui va du point P ($X = 1$, $Y = 1$), situé sur l'équateur, au point Q ($X = 1$, $Y = 0$). Cet arc touche en P la bissectrice OP et coupe OX en Q, sous l'angle $\frac{\pi}{4}$. On a donc, pour ω (sauf vérification ultérieure), la région limitée par OX, l'arc QP, son symétrique Q'P', par rapport à OY, et les symétriques respectifs de QP, Q'P' par rapport à la première et à la seconde bissectrices.

Il faut maintenant examiner si les formes φ qui répondent aux points Q et P, c'est-à-dire à $\zeta = 1$ et $\zeta = 1 + i$, sont des réduites relatives. Ces formes s'écrivent, à des facteurs constants près,

$$\text{Norme}(3x - 4y) + 2yy_0 \quad \text{et} \quad \text{Norme}[x - (1 + i)y];$$

et l'on voit de suite que leur premier coefficient est leur minimum *relatif*.

La région \mathfrak{D} ci-dessus est donc un domaine fondamental pour le groupe G , dans le cas de $D = 2$.

2° Soit $D = 3$. Des solutions de $\lambda\lambda_0 - 3\nu\nu_0 = 1$ sont

$$\lambda = 3 + 2i, \quad \nu = 2 \quad \text{et} \quad \lambda = 2, \quad \nu = 1.$$

Les circonférences (λ, ν) correspondantes ferment l'angle AOX par deux arcs, PQ et QR , les points P, Q, R ayant pour coordonnées respectives $(1, 1); \left(\frac{6}{5}, \frac{3}{5}\right); (1, 0)$.

Les formes φ qui répondent à ces points sont (à des facteurs près)

$$\begin{aligned} &\text{Norme}[5x - 6(1+i)y] + 3yy_0; \quad \text{Norme}[4x - 3(2+i)y] + 3yy_0; \\ &\text{Norme}(2x - 3y) + 3yy_0 \end{aligned}$$

et l'on constate, ici encore, qu'elles ont leur premier coefficient pour minimum relatif. La formation de \mathfrak{D} en résulte de suite.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Catalyse de l'eau oxygénée en milieu hétérogène.*

Troisième Partie : *expériences avec les oxydes.* Note de M. **GEORGES LEMOINE.**

J'ai choisi pour ces expériences les oxydes connus comme les plus propres aux réactions catalytiques. Presque toutes les déterminations étaient comparatives : dans des tubes placés dans un même bain d'eau, on mettait les catalyseurs en général avec 30^{cm³} d'eau oxygénée à 30^{vol} (0,086 de H^2O^2), teneur assez faible pour ne pas avoir d'action brutale. La température adoptée était ordinairement de 67° à 68° afin de ne pas avoir de réactions trop prolongées. A cette température, on sait que l'eau oxygénée (de Merk, purifiée par distillation) prise seule éprouve une décomposition assez importante (2,7 heures pour la durée τ de demi-décomposition à 67°) : la différence des durées τ de demi-décomposition ou mieux leur rapport donne une mesure pratique de l'action catalytique (').

(') Dans ce qui suit, les valeurs dites « normales » de τ pour l'eau oxygénée de Merk distillée, prise seule, sont les valeurs moyennes observées dans des vases en verre préparés d'une manière aussi satisfaisante que possible; elles ont été inscrites dans les publications précédentes (*Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 14 et Mémoire complet dans le *Journal de Chimie physique* de M. Guye, § 6, 31 mars 1914, p. 149). Elles offrent quelquefois de petites différences avec les valeurs observées directement pour chaque expérience particulière.

On peut également ainsi comparer les vitesses de la réaction, exprimées par la formule générale suivante (ou par l'intégrale qui s'en déduit), où p est le poids d'eau oxygénée réelle (suffisamment diluée) pour 1^g de liquide à l'origine du temps, y le poids décomposé au temps t , n et K deux constantes

$$(1) \quad \frac{y}{p} = K \left(1 - \frac{y}{p} \right)^n dt.$$

OXYDE FERRIQUE ET EAU OXYGÉNÉE.

Les résultats sont très différents suivant l'état physique et surtout suivant l'état de division de l'oxyde. On sait du reste que les diverses variétés correspondent souvent à des états isomériques spéciaux (M. Ditte).

Oxyde ferrique simplement desséché. — On précipitait un sel ferrique par l'ammoniaque; on lavait à l'eau chaude et l'on séchait vers 180°. Cet oxyde présentait au microscope le même degré de finesse que le colcothar.

Son action sur l'eau oxygénée est si rapide que pour la mesurer il faut une disposition spéciale. On le plaçait, pesé, dans un petit tube effilé à sa partie inférieure qu'on cassait avec un agitateur :

Eau oxygénée.	Températures.	H ² O ² seule, τ normal.	Valeur de τ, 18,5 d'oxyde.	Rapport de τ avec ou sans catalyseur.	
30 ^{cm} ³ à 30 ^{vol}	{	21°	168 ^h	105 ^{sec} = 0 ^h ,029	5790
(0,086 de H ² O ²)		69°,5	2 ^h ,16	10 ^{sec} = 0 ^h ,0028	770

Ainsi la catalyse est plus énergique à froid qu'à chaud.

Oxyde ferrique précipité calciné. — C'est l'oxyde précédent calciné 20 minutes au rouge blanc :

Eau oxygénée.	Température.	H ² O ² seule, τ normal.	Valeur de τ, 18,5 d'oxyde.	Rapport de τ avec ou sans catalyseur.
30 ^{cm} ³ à 30 ^{vol} (0,086 de H ² O ²).	{ 69°,5	2 ^h , 16	0 ^h , 43	5,0

La calcination a donc diminué énormément le pouvoir catalytique.

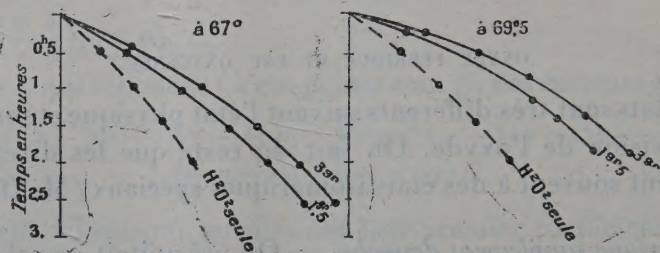
Au point de vue de la *vitesse de la réaction*, exprimée par la formule générale (1), c'est la valeur $n = 2$ qui concorde avec les observations.

Colcothar. — C'est avec cet oxyde, beaucoup plus compact que les précédents, que la plupart des déterminations ont été faites. Elles sont exprimées

par les graphiques ci-après. Elles montrent que le colcothar est un catalyseur efficace, mais moins énergique que les variétés d'oxyde précédentes.

La catalyse augmente avec le poids π de catalyseur, mais sans lui être proportionnelle. On le reconnaît en comparant les volumes de gaz dégagés au bout d'un même temps (*fig. 1*) après avoir défalqué ceux que donnerait

Gaz dégagé par 30cm³ d'eau oxygénée à 30vol avec différents poids de colcothar.



Gaz dégagé par 10cm³ d'eau oxygénée à 118vol,5 avec différents poids de colcothar.

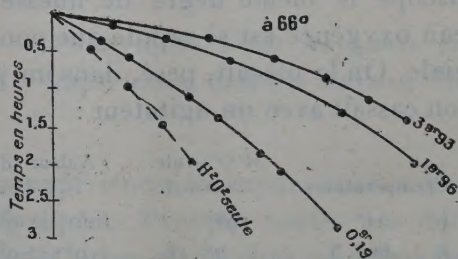


Fig. 1.

l'eau oxygénée seule. On peut aussi comparer les durées τ de demi-décomposition comme ci-dessous :

Eau oxygénée.	Tempé- rature.	H ² O ² seule, τ normal.	Durées τ de demi-décomposition.		Rapport de τ avec ou sans catalyseur.		
			π = 1s,5.	π = 3s,0.	π = 1s,5.	π = 3s,0.	
30 ^{cm³} à 30 ^{vol} (0,086 de H ² O ²).	67°	2 ^h ,7	^h 1,46	^h 1,17	1,8	2,3'	
			1,56	1,28	1,7	2,1	
	69°	2 ^h ,26	1,03		2,2		
			1,10	0,77	2,1	2,9	
(Pour π = 0s,10 et 0s,15, catalyse insignifiante ou douteuse.)							
10 ^{cm³} à 118 ^{vol} ,5 (0,30 de H ² O ²).	66°	3 ^h ,70	π = 0s,19.	π = 1s,96.	π = 3s,93.	π = 0s,19. π = 1s,96. π = 3s,03.	
			2 ^h ,0	0 ^h ,9	0 ^h ,66	1,8	
						4,1	5,6
5 ^{cm³} à 322 ^{vol} (0,711 de H ² O ²).	66°,5	6 ^h ,7	π = 0s,27.	π = 2s,68.		π = 0s,27. π = 2s,68.	
			1 ^h ,7	0 ^h ,1		3,9	6,7

Au point de vue de la *vitesse de la réaction*, exprimée par la formule (1), il faut prendre $n = 1$ pour représenter toutes les expériences avec le colcothar, même celles où le poids de catalyseur est le plus considérable.

ALUMINE ET EAU OXYGÉNÉE.

Les quelques expériences faites avec l'alumine précipitée, desséchée vers 120° , montrent nettement que, même à la dose de 3^s pour 30^{cm^3} d'eau oxygénée à 30^{vol} , son action est *retardatrice* (catalyseur négatif).

Eau oxygénée.	Températures.	H^2O^2 seule, τ normal.	Durée τ de demi-décomposition.		Rapport de τ avec ou sans catalyseur.	
			$\pi = 1^s, 5.$	$\pi = 3^s, 0.$	$\pi = 1^s, 5.$	$\pi = 3^s, 0.$
30^{cm^3} à 30^{vol} (0,086 de H^2O^2).	69°	2 ^h , 26	13 ^h , 9	10 ^h , 8	0, 16	0, 21
	70°	2 ^h , 06	10 ^h , 7	»	0, 19	»

Les valeurs de τ ont été déterminées par extrapolation, mais elle est très suffisante.

La *vitesse de la réaction*, même avec 3^s d'alumine, est représentée à peu près par la formule générale (1) en y prenant $n = 1$.

OXYDE DE CÉRIUM ET EAU OXYGÉNÉE.

Deux expériences seulement ont été faites :

Eau oxygénée.	Températures.	H^2O^2 seule, τ normal.	Valeur de τ $\pi = 1^s, 5.$	Rapport de τ avec ou sans catalyseur.
30^{cm^3} à $30^{vol}, 5$ (0,087 de H^2O^2).	24°, 5	122 ^h	4 ^h , 9	25
	69°, 6	2 ^h , 16	0 ^h , 04?	54?

L'oxyde de cérium se montre donc être un bon catalyseur, peut-être surtout en raison de son grand état de division.

La *vitesse de la réaction* a pu être suivie assez exactement à $24^{\circ}, 5$. Elle concorde avec la formule (1) en prenant $n = 2$.

SILICE ET EAU OXYGÉNÉE.

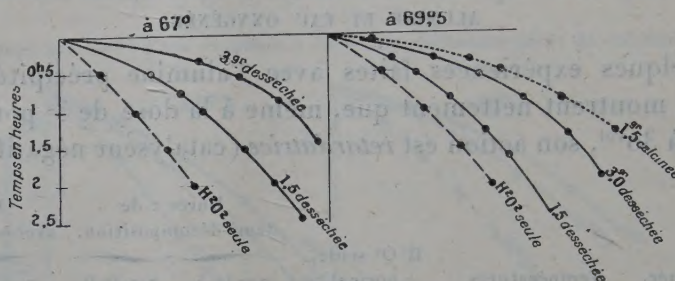
Les expériences étaient faites comparativement avec le colcothar et la thorine à une température de 66° à 70° .

Silice desséchée. — Elle était préparée en précipitant un silicate par l'acide chlorhydrique et évaporant deux fois à siccité. Quelques expé-

riences ont été faites comparativement avec de la silice calcinée obtenue en la chauffant au rouge.

Avec 30^{cm³} d'eau oxygénée à 30^{vol}, l'action catalytique commence vers

Gaz dégagé par 30^{cm³} d'eau oxygénée à 30^{vol} avec différents poids de silice desséchée ou calcinée.



Gaz dégagé par 10^{cm³} d'eau oxygénée à 118^{vol},5 avec différents poids de silice desséchée.

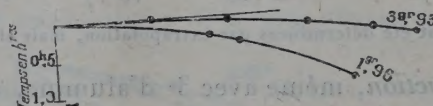


Fig. 2.

un poids de 1^g,5 de silice desséchée, mais elle est surtout importante à partir de 3^g. La catalyse augmente rapidement avec le poids.

Eau oxygénée.	Tempé- ratures.	H ² O ² seule, τ normal.	Durée τ de demi-décomposition.		Rapport de τ avec ou sans catalyseur.	
			π = 1 ^g ,5.	π = 3 ^g ,0.	π = 1 ^g ,5.	π = 3 ^g ,0.
30 ^{cm³} à 30 ^{vol} (0,086 de H ² O ²)	67°	2 ^h ,70	1,3	0,60	2,1	4,5
			2,3	»	1,2	»
	69,5	2,16	1,6	0,67	1,35	3,3
			1,6	»	1,35	»
			1,5	»	1,4	»
			1,5	»	1,4	»
10 ^{cm³} à 118 ^{vol} ,5 (0,30 de H ² O ²)	66	3,7	π = 1 ^g ,96.	π = 3 ^g ,93.	π = 1 ^g ,96.	π = 3 ^g ,93.
			0 ^h ,37	0 ^h ,17	10	22
5 ^{cm³} à 322 ^{vol} (0,711 de H ² O ²)	66,5	6,8	π = 0 ^g ,27.	π = 2 ^g ,62.	π = 0 ^g ,27.	π = 2 ^g ,62.
			1 ^h ,27	0 ^h ,014	5,3	486

Silice calcinée. — Elle est un catalyseur plus efficace que la silice desséchée d'après des expériences comparatives représentées pour le gaz dégagé par les graphiques de la figure 2 et ci-après pour la durée τ :

Eau oxygénée.	Températures.	H ² O ² seule. τ normal.	Durée τ de demi-décomposition.		Rapport de τ avec ou sans catalyseur.	
			$\pi = 18,5$ SiO ²	$\pi = 18,5$ SiO ²	$\pi = 18,5$ SiO ²	$\pi = 18,5$ SiO ²
			desséchée.	calcinée.	desséchée.	calcinée.
30 ^{cm} ³ à 30 ^{vol} (0,086 de H ² O ²)	67°	2 ^h ,70	2 ^h ,3	1 ^h ,0	1,2	2,7
	69° ⁵	2 ^h ,16	1 ^h ,5	0 ^h ,61	1,4	3,5

Vitesse de la réaction. — Avec la silice, l'examen détaillé des expériences ne donne rien de net pour l'exposant n à adopter dans la formule (1).

THORINE ET EAU OXYGÉNÉE.

Les expériences étaient faites comparativement avec le colcothar et la silice. Leur intérêt vient de ce que la thorine s'est montrée souvent un très bon catalyseur dans les expériences de MM. Sabatier et Senderens.

On a fait surtout des déterminations avec 30^{cm}³ d'eau oxygénée à 30^{vol}

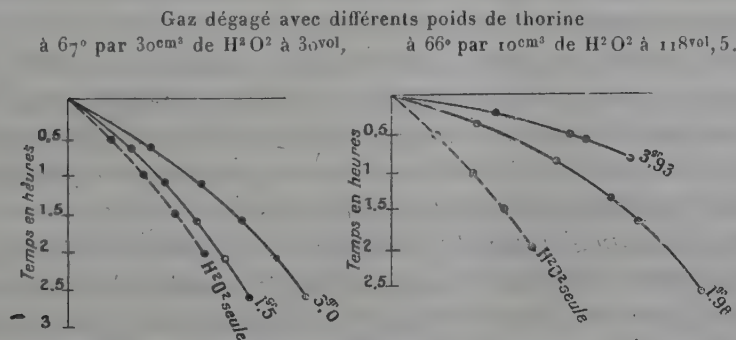


Fig. 3.

(0,086 de H²O²) : alors ce n'est guère qu'à partir du poids π de 3^e de thorine que la décomposition de l'eau oxygénée est accélérée. Il semblerait même, d'après diverses expériences, qu'avec de très petites quantités de thorine un phénomène inverse ait lieu et que la décomposition soit retardée.

Eau oxygénée.	Températures.	H ² O ² seule, τ normal.	Durée τ de demi-décomposition.		Rapport de τ avec ou sans catalyseur.	
			π = 3ε.		π = 3ε.	
30 ^{cm³} à 30 ^{vol} (0,086 de H ² O ²).	{ 67°	2 ^h , 70	1 ^h , 53		1, 8	
		2 ^h , 58	1 ^h , 45		1, 8	
10 ^{cm³} à 118 ^{vol} (0,30 de H ² O ²).	{ 66°	3 ^h , 70	π = 1ε, 96. π = 3ε, 93.		π = 1ε, 96. π = 3ε, 93.	
			1 ^h , 46	0 ^h , 78	2, 5	4, 7
5 ^{cm³} à 322 ^{vol} (0,710 de H ² O ²).	{ 66°	6 ^h , 8	π = 2ε, 62.		π = 2ε, 62.	
			0 ^h , 88		7, 7	

Vitesse de réaction. — Elle concorde à peu près avec (1) pour $n = 1$.

L'EAU OXYGÉNÉE DONNE-T-ELLE DES PEROXYDES AVEC LES OXYDES INSOLUBLES ?

J'ai cherché à répondre à cette question en traitant l'alumine, la thorine et la silice par l'eau oxygénée à froid et laissant évaporer lentement en présence d'anhydride phosphorique; on pouvait penser que la matière sèche indiquerait une augmentation de poids et que, par la chaleur, elle donnerait de l'oxygène, ce qui eût démontré la formation de peroxydes.

L'eau oxygénée prise en excès était, suivant les cas, de la teneur de 30^{vol}, 202^{vol}, 320^{vol} (0,086; 0,500; 0,710 de H²O² réelle). La grande difficulté vient des projections se produisant dès que, par évaporation, l'eau oxygénée atteint une concentration assez grande pour réagir énergiquement. On y obviait en employant des vases tronc-coniques assez profonds et en les refroidissant extérieurement par du mercure. Au bout de plusieurs mois, la matière *avait changé d'aspect* : l'alumine était en masses agglomérées, la silice en plaquettes. Néanmoins, il n'y a pas eu d'augmentation de poids et, en chauffant la matière vers le rouge, pas de dégagement d'oxygène.

La conclusion est donc que, s'il y a formation de peroxydes, ils sont très instables. Peut-être sont-ils détruits à la fin par une action catalytique de l'eau oxygénée lorsque celle-ci arrive à devenir extrêmement concentrée.

S'il en est ainsi, cette réaction serait analogue à celles que Schöne a observées pour les oxydes solubles (KOH, NaOH, BaO, CaO).

Peut-être, si l'alumine retarde la décomposition au lieu de l'accélérer, est-ce à cause de la formation d'un peroxyde moins instable que les autres.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage du carbone par la méthode Eggertz.*
Note (1) de MM. H. LE CHATELIER et F. BOGITCH.

Parmi les procédés de dosage du carbone dans les aciers, la méthode colorimétrique d'Eggertz est certainement la plus simple, mais elle a le défaut de manquer de rapidité et de précision. L'étude systématique de ses différents facteurs doit permettre de l'améliorer notablement.

Rappelons d'abord, d'après Osmond, les phénomènes en jeu. Sous l'action de l'acide nitrique, le fer se dissout rapidement à l'état de nitrate ferrique; en même temps le carbone combiné au fer se divise en deux parties : l'une se dissout immédiatement et donne une liqueur brune; l'autre reste au premier moment insoluble à l'état de flocons brunâtres. L'élévation de la température et la prolongation du chauffage décolorent progressivement la solution primitive par dégagement du carbone sous forme d'acide carbonique et de cyanogène. D'autre part le résidu brun, en se dissolvant, tend au contraire à augmenter la coloration de la liqueur. Ce nouveau carbone disparaît à son tour à l'état gazeux, mais plus lentement que le premier carbone dissous.

Les colorations successives de la liqueur dépendent à la fois de la teneur en carbone de l'acier et de toute une série de conditions étrangères. En s'astreignant à maintenir ces conditions invariables, on peut doser le carbone par une comparaison colorimétrique avec des aciers types de composition connue. C'est là le principe de la méthode Eggertz.

La technique usuelle consiste à dissoudre le métal dans de l'acide nitrique de densité 1,20 puis à maintenir la dissolution pendant 2 heures à 80°, de façon à provoquer la disparition complète des flocons charbonneux. On refroidit alors et l'on compare la coloration à celle d'une liqueur type.

Contrairement à la pratique courante, nous avons toujours opéré à la température d'ébullition. Cela a le grand avantage d'accélérer l'opération et d'assurer l'invariabilité de la température de réaction.

Dans les Tableaux d'expériences, nous définirons, comme suit, les différentes grandeurs : la *concentration des acides*, par la densité de la liqueur à 15° et la *coloration relative* par le rapport des volumes donnant la même

(1) Séance du 1^{er} mai 1916.

coloration. Dans cette première Note, nous étudierons l'influence du mode opératoire et dans une seconde celle de la composition et de l'état chimiques de l'acier.

Concentration des acides. — Le Tableau suivant donne la densité des liqueurs acides obtenues en étendant à 100 des volumes donnés des acides concentrés employés.

Acide pur de densité 1,40.		Acide ordinaire de densité 1,34.	
Volume d'acide.	Densité.	Volume d'acide.	Densité.
cm ³		cm ³	
100.....	1,40	100.....	1,34
80.....	1,33	80.....	1,28
60.....	1,26	60.....	1,21
40.....	1,18	40.....	1,14
20.....	1,09	20.....	1,07

Vitesse d'attaque. — L'augmentation de la concentration des acides accélère la dissolution du résidu charbonneux, mais elle ralentit et peut même rendre incomplète la dissolution de l'acier, par suite des phénomènes bien connus de passivité. La finesse trop grande des copeaux exagère cette difficulté. Avec de l'acide concentré et bouillant, on trouve parfois 25 pour 100 du métal inattaqué après 5 minutes d'ébullition. Voici des résultats relatifs à des poudres d'un acier à 0,85 pour 100 de carbone obtenues par sciage du métal; l'attaque a été faite à l'ébullition à raison de 50^{cm³} d'acide par gramme de métal.

Densité de l'acide.	Durée de la dissolution du métal.
1,25.....	attaque incomplète
1,21.....	4 ^m 0 ^s
1,19.....	2.30
1,175.....	1.30
1,16.....	1.30
1,14.....	2. 0
1,11.....	3. 0

La vitesse maxima d'attaque correspond à des densités comprises entre 1,18 et 1,15.

Degré de précision de la mesure colorimétrique. — La précision de la mesure colorimétrique finale semble indépendante de la concentration des disso-

lutions en carbone, au moins dans les limites usuelles, entre 2^{mg} et 10^{mg} de carbone par 100^{cm^3} . En employant des vases de 35^{mm} de diamètre, on arrive sans difficulté à faire les comparaisons à $\frac{1}{20}$ près et plus difficilement à $\frac{1}{50}$ près. Dans les Tableaux suivants, tous les écarts inférieurs à $\frac{1}{50}$, soit 2 pour 100, devront être considérés comme inférieurs aux erreurs expérimentales.

La dilution des liqueurs, nécessaire pour les amener à égalité de coloration, peut se faire soit avec de l'eau pure, soit avec une solution de nitrate ferrique obtenue par attaque de fer électrolytique, facile à se procurer aujourd'hui dans le commerce. L'emploi de la solution ferrique est préférable pour le dosage des aciers très pauvres en carbone; elle annule l'influence de la coloration, faible, il est vrai, du sel ferrique.

Influence de la lumière. — Les solutions carbonées conservées à la lumière s'altèrent progressivement et finissent même par se décolorer complètement. Une solution renfermant 2^{mg} de carbone par 100^{cm^3} était devenue, après conservation pendant 1 mois devant une fenêtre au Midi, aussi claire que l'eau distillée. Cette décoloration commence très rapidement à se manifester. Un acier à 0,45 pour 100 de carbone, dissous à raison de 1^{g} de métal par 50^{cm^3} d'un acide de densité 1,23, chauffé 5 minutes à l'ébullition, puis refroidi et conservé 3 heures avant la mesure, a donné les résultats suivants :

Conditions d'éclairement.	Coloration relative.
Obscurité.....	1,00
Lumière diffuse.....	0,96
Plein soleil.....	0,69

Les liqueurs types ne peuvent donc se conserver que dans l'obscurité complète et il semble prudent, même dans ces conditions, de les renouveler au moins tous les huit jours.

On a proposé l'emploi du caramel pour la préparation de types d'une conservation plus assurée. On obtient facilement le caramel en chauffant du sucre de canne ordinaire pendant 30 minutes dans de la naphtaline à l'ébullition. On laisse ensuite un peu refroidir et l'on décante la naphtaline fondue, puis on dissout le caramel dans l'eau et l'on fait bouillir quelques minutes pour chasser les dernières traces de naphtaline. Avec le caramel provenant de 1^{g} de sucre, on peut préparer de 1^{l} à 2^{l} d'une solution de coloration comparable à celle que donne 10^{mg} de carbone par 100^{cm^3} .

Ces solutions sont également sensibles à l'action de la lumière. Après 48 heures de conservation devant une fenêtre au Midi, où le soleil avait donné pendant 4 heures chaque jour, on a obtenu les résultats suivants avec deux dissolutions, correspondant l'une à 2^{mg} de carbone par 100^{cm}³ et l'autre cinq fois plus concentrée.

	Liquueur	
	étendue.	concentrée.
Coloration initiale.....	1	1
Coloration finale.....	0,5	0,59

Influence de la température actuelle. — La température des liqueurs au moment de leur comparaison exerce une influence d'autant plus marquée que leurs teneurs en fer sont plus inégales. A chaud, l'hydrolyse des sels ferriques provoque une coloration particulière, qui vient s'ajouter à celle du carbone. 1^g d'acier à 0,45 pour 100 de carbone, dissous dans 50^{cm}³ d'acide de densité 1,23 et chauffé pendant 5 minutes à l'ébullition, a donné une liqueur qui a été chauffée à différentes températures et comparée à la même liqueur froide.

Température.	Coloration relative.
20.....	1,00
30.....	1,00
70.....	1,04
100.....	1,24

Aux températures inférieures à 50°, il n'y a donc pas à se préoccuper de l'influence de l'hydrolyse du sel ferrique sur l'intensité de la coloration.

Limpidité des liqueurs colorées. — La disparition du dépôt charbonneux isolé sous la première action de l'acide a lieu d'autant plus rapidement que les acides employés sont plus concentrés. Pour les aciers tenant de 0,2 à 0,8 pour 100 de carbone, on obtient après 5 minutes d'ébullition les apparences suivantes :

Densité de l'acide.	Limpidité des liqueurs.
1,40 à 1,30.....	Complètement limpide
1,26 à 1,18.....	Trouble faible
1,14 à 1,09.....	Très trouble, flocons bruns

La présence d'un dépôt insoluble rend toujours difficile les comparaisons colorimétriques et les rend même impossibles s'il se sépare en flocons isolés. La présence de ces dépôts augmente rapidement la coloration apparente de la liqueur.

Durée du chauffage. — La prolongation du chauffage amène, comme nous l'avons déjà rappelé, la volatilisation de composés de carbone et par suite la décoloration de la liqueur. Voici les résultats obtenus avec deux aciers différents en prolongeant l'ébullition pendant des temps variables :

Durée de l'ébullition.	Coloration relative.	
	Acier à 0,22 de C.	Acier à 0,45 de C.
3 ^m	1,24	1,17
4	1,08	1,07
5	1,00	1,00
6	0,92	0,97
10	0,81	0,77

La vitesse du refroidissement ne joue aucun rôle. En refroidissant par immersion de la fiole dans l'eau froide ou en laissant refroidir à l'air libre, il n'y a pas de différence de coloration. La durée du refroidissement est de 1 minute dans le premier cas et de 10 minutes dans le second.

Influence du volume de la liqueur acide. — Le même poids d'acide (1^g) fut attaqué par des volumes variables de solutions acides, chauffé 5 minutes à l'ébullition, puis les liqueurs furent étendues d'eau pour ramener les colorations à égalité. Le métal tenait 0,45 pour 100 de carbone.

Acide de densité 1,22.		Acide de densité 1,14.	
Volume d'acide.	Coloration.	Volume d'acide.	Coloration.
cm ³		cm ³	
30.....	1,00	30.....	0,95
50.....	1,00	50.....	1,00
80.....	1,00	80.....	1,04

Influence de la concentration de l'acide. — Pour une même teneur en carbone et un même temps de chauffage, les colorations décroissent à mesure que la concentration de l'acide augmente. L'acidité plus grande de la liqueur et sa température d'ébullition plus élevée accélèrent le dégagement du carbone sous forme de produits gazeux. Voici les résultats obtenus avec deux aciers différents, attaqués par 50^{cm³} d'acide avec 5 minutes d'ébullition.

Acier à 0,22 de C.		Acier à 0,85 de C.	
Densité.	Coloration.	Densité.	Coloration.
1,30.....	1,00	1,26.....	1,00
1,26.....	1,02	1,24.....	1,02
1,22.....	1,04	1,18.....	1,06
1,18.....	1,06	1,14.....	1,16
1,14.....	1,20	»	»
1,09.....	1,30	»	»

Pour l'acier à 0,22 de carbone, les acides de densité 1,14 et 1,09 donnaient, comme cela a été indiqué plus haut, un abondant dépôt floconneux de composés carbonés, conditions défavorables pour un dosage précis.

Pureté de l'acide. — On a signalé depuis longtemps l'influence de l'acide chlorhydrique, dont la présence en quantité notable diminue la coloration. Les expériences suivantes ont été faites avec de l'acide nitrique pur de densité 1,23, seul ou remplacé partiellement par les volumes indiqués d'acides chlorhydrique ou sulfurique concentrés ou enfin avec de l'acide ordinaire de même densité :

Nature de l'acide.	Coloration.
Acide ordinaire.....	1,00
Acide pur.....	1,02
Acide pur avec 4 pour 100 en volume de HCl.....	0,83
Acide pur avec 5 pour 100 de SO_3H^2	0,98

L'acide ordinaire, l'acide pur et le même acide additionné d'acide sulfurique sont donc pratiquement équivalents.

Conditions normales du dosage Eggertz. — Des expériences précédentes on déduit les conclusions suivantes : les acides de densité moyenne comprise entre 1,18 et 1,15 donnent la dissolution la plus rapide du métal; les acides de densité comprise entre 1,30 et 1,25 conviennent mieux pour obtenir une dissolution rapide des composés carbonés. Enfin une durée d'ébullition de 5 minutes paraît convenable. On réalise les conditions les plus avantageuses en faisant la dissolution du métal avec un acide étendu et en ajoutant ensuite un acide plus concentré pour achever la dissolution du carbone. D'où le mode opératoire suivant :

L'acier, pris en tournures ou limailles assez fines, placé dans une fiole conique de 250^{cm³}, est additionné, pour 1^g de métal, de 20^{cm³} d'acide froid de densité 1,16, puis chauffé rapidement de façon à atteindre l'ébullition en 1 minute. On laisse bouillir encore 1 minute, puis on ajoute 30^{cm³} d'acide bouillant de densité 1,33 et l'on continue l'ébullition pendant 3 minutes. L'opération dure ainsi au total 5 minutes. On refroidit alors rapidement en plongeant la fiole dans une terrine pleine d'eau et agitant; le refroidissement dure 1 minute. On fait alors la comparaison colorimétrique avec un type de composition connue ou avec une solution de caramel préparée à l'avance et correspondant à un type donné.

Nous examinerons dans une prochaine Communication l'influence de la composition chimique du métal et de sa structure.

M. P. DUHEM, faisant hommage à l'Académie d'un livre intitulé : *La Chimie est-elle une Science française?*, adresse la lettre suivante :

L'objet de ce petit livre est, tout d'abord, de définir avec toute l'exactitude possible ce qu'ont fait, pour préparer la théorie de la combustion, les prédécesseurs de Lavoisier et particulièrement Beccher et Stahl; d'examiner, en second lieu, la part que Priestley et Scheele ont prise au progrès de la même théorie; de marquer, enfin, les avantages de la méthode suivie par Lavoisier pour établir la doctrine de l'oxydation.

Nous nous sommes efforcé de rendre scrupuleuse justice à ceux qui ont précédé Lavoisier ou qui ont été ses émules; à Stahl, nous n'avons pas marchandé l'admiration dont il nous a paru digne. Ne point rabaisser ceux que Lavoisier dépasse si fort à son tour, c'est, nous a-t-il semblé, laisser toute sa hauteur au grand chimiste français.

CORRESPONDANCE.

M. LIAPOUNOFF, élu Correspondant pour la Section de Géométrie, adresse des remerciements à l'Académie.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL présente une brochure constituée par l'extrait du testament de M. et M^{me} Mittag-Leffler, créant après leur mort un Institut mathématique à Stockholm; il fait remarquer l'intérêt scientifique et l'importance de cette nouvelle fondation.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

H. PÉCHEUX, *Précis de Métallurgie*. (Présenté par M. J. Violle.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorie des ensembles : Sur une propriété générale des ensembles de points.* Note (1) de M. W. SIERPIŃSKI, présentée par M. Émile Picard.

Le but de cette Note est de démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Tout ensemble de points, situé sur le segment $(0,1)$, mesurable ou non, peut être décomposé en une somme de deux ensembles $E = M + N$ tels que N est un ensemble de mesure nulle et M se transforme en un ensemble de mesure nulle par une transformation biunivoque et continue de l'intervalle $(0,1)$ en lui-même.*

Démonstration. — Soit P_1 un ensemble parfait non dense de mesure $\frac{1}{2}$ situé sur le segment $I = (0,1)$ et contenant les points 0 et 1, et soient $\delta_n (n = 1, 2, 3, \dots)$ tous les intervalles contigus à l'ensemble P_1 et situés sur I . Dans chacun des intervalles δ_n plaçons un ensemble semblable à l'ensemble P_1 (diminué en rapport des longueurs de δ_n et I). Soit P_2 la somme des ensembles, placés dans les intervalles $\delta_n (n = 1, 2, 3, \dots)$. L'ensemble $P_1 + P_2$ sera évidemment un ensemble parfait non dense : soient $\delta'_n (n = 1, 2, 3, \dots)$ tous ses intervalles contigus. Dans chacun des intervalles δ'_n plaçons un ensemble semblable à l'ensemble P_1 et désignons par P_3 la somme de ces ensembles. Sur l'ensemble parfait non dense $P_1 + P_2 + P_3$, opérons de même et ainsi de suite. Posons

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Nous aurons évidemment

$$m(P_1 + P_2 + \dots + P_n) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2^2} + \dots + \frac{1}{2^n},$$

donc

$$m(P) = 1.$$

Soit maintenant Q_1 un ensemble parfait non dense de mesure nulle, situé sur I et contenant les points 0 et 1. Formons, en partant de l'ensemble Q_1 , un ensemble Q de la même manière que nous avons obtenu l'ensemble P en partant de l'ensemble P_1 . L'ensemble Q sera évidemment de mesure nulle.

(1) Séance du 20 mars 1916.

On voit sans peine qu'il existe une transformation biunivoque et continue de l'intervalle $(0, 1)$ en lui-même, qui transforme l'ensemble P en l'ensemble Q : désignons cette transformation par ψ .

Soit maintenant E un ensemble donné quelconque (mesurable ou non), situé sur I . Nous pouvons écrire

$$E = EP + E(I - P) = M + N.$$

L'ensemble $I - P$ est de mesure nulle, puisque $m(P) = 1$: l'ensemble $N = E(I - P)$ sera donc aussi de mesure nulle. Quant à l'ensemble $M = EP$, il se transforme évidemment par la transformation ψ en l'ensemble EQ qui est de mesure nulle [puisque $m(Q) = 0$]. Notre théorème est donc démontré.

Remarquons qu'en s'appuyant sur notre théorème et sur l'existence d'un ensemble non mesurable, nous pouvons sans peine démontrer qu'il existe une fonction mesurable d'une fonction continue qui est une fonction non mesurable. Soit en effet E un ensemble non mesurable situé sur I , et désignons par $\varphi(x)$ la fonction continue qui donne la transformation de l'intervalle $(0, 1)$ inverse à la transformation ψ . Désignons par $f(x)$ la fonction égale à 1 pour tout point de l'ensemble EQ et égale à 0 pour tous les autres points de I ; ce sera évidemment une fonction mesurable, puisque $m(EQ) = 0$. Posons $F(x) = f[\varphi(x)]$ pour $0 \leq x \leq 1$; la fonction $F(x)$ sera évidemment égale à 1 pour tout point de l'ensemble EP et égale à 0 pour tous les autres points de I . L'ensemble E étant non mesurable et $m(P) = 1$, EP sera évidemment aussi un ensemble non mesurable, donc $F(x)$ sera une fonction non mesurable. Une fonction mesurable d'une fonction continue n'est donc pas nécessairement mesurable.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le fonctionnement du détecteur électrolytique.*

Note (1) de M. ÉTIENNE présentée par M. E. Bouty.

Le détecteur électrolytique peut être envisagé comme un voltamètre à électrodes de platine dissymétriques et l'on peut lui appliquer les conclusions du travail de M. Rothé sur la polarisation des électrodes pour des forces électromotrices continues. Cette étude a mis en évidence les différences entre les polarisations cathodique et anodique et les conséquences qui en résultent pour des voltamètres à électrodes dissymétriques.

(1) Séance du 1^{er} mai 1916.

L'étude actuelle a eu en vue l'action sur le détecteur des oscillations électromagnétiques et l'interprétation de son fonctionnement en relais.

On constitue deux circuits oscillants à peu près semblables : le primaire comprend un éclateur, un condensateur variable C , une self connue S et un cadre rectangulaire M portant deux spires; le secondaire comprend également un cadre M' parallèle au premier, une self S' et un condensateur C' . On relie les armatures de C aux pôles d'une bobine d'induction et dans le circuit secondaire, on place d'abord un ampèremètre thermique, et ensuite, dans une deuxième opération, le détecteur à étudier; M , placé à distance de M' , agit sur lui par induction. On commence par choisir une valeur convenable de C et de S afin d'atteindre une longueur d'onde de 500^m environ, ordre de grandeur des longueurs d'onde utilisées en télégraphie sans fil. On met ensuite le circuit secondaire en résonance avec le primaire, ce que l'on constate en faisant varier C et en observant le maximum d'intensité à l'ampèremètre thermique. Les éléments entièrement connus du secondaire permettent de calculer exactement la longueur d'onde.

On substitue ensuite au thermique le détecteur électrolytique, sur les électrodes duquel on met en dérivation un circuit comprenant un galvanomètre balistique et une force électromotrice variable prise sur un potentiomètre.

En même temps, on supprime l'interrupteur de la bobine d'induction et l'on met en série avec son primaire à gros fil une résistance variable réglée de façon qu'une seule rupture du courant produise une seule étincelle à l'éclateur. La rupture est produite par une clé de construction spéciale. De cette manière on réussit à produire un train d'ondes isolé dont l'action sur le détecteur est indiquée par la déviation du balistique. En outre il est possible de faire varier l'énergie mise en jeu à travers le voltamètre en écartant l'un de l'autre les cadres M et M' .

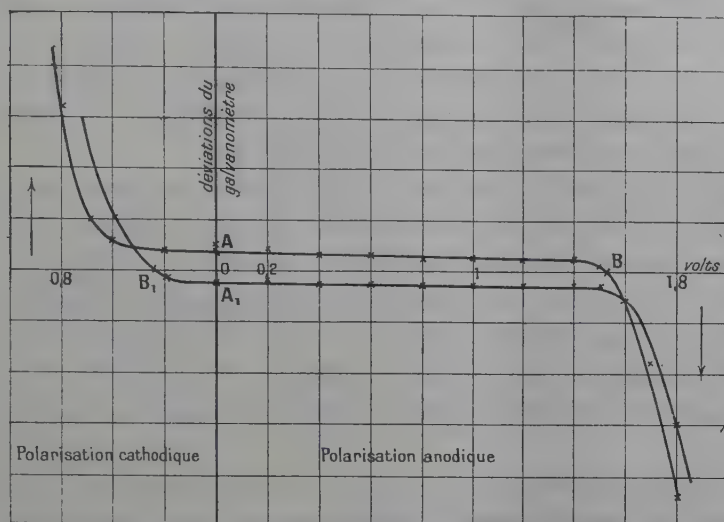
Les deux courbes tracées ci-contre représentent les déviations du galvanomètre balistique en fonction de la force électromotrice auxiliaire mise aux bornes du détecteur, les deux plateaux étant aussi rapprochés que possible. Le sens du courant a été indiqué par une flèche.

Les deux courbes correspondent aux deux sens de l'étincelle à l'éclateur. Elles montrent de deux façons différentes la dissymétrie des polarisations anodique et cathodique.

1° Si l'on considère une quelconque de ces deux courbes, on constate la dissymétrie de l'action du train d'ondes pour une même force électromotrice, suivant qu'on prend la petite électrode comme anode ou comme

cathode. Si elle n'existait pas, chaque courbe devrait être symétrique par rapport à son point de rencontre avec l'axe des ordonnées.

2° La dissymétrie se manifeste encore par le fait que les deux courbes



sont distinctes. Ceci tient à deux raisons différentes : d'une part à ce qu'on produit aux bornes du détecteur une force électromotrice *alternative et amortie* et que le galvanomètre mesure l'effet total produit par le courant oscillant ; d'autre part à ce que les électrodes sont dissymétriques.

Sur chacune des courbes, il existe une portion AB, A, B₁, pour laquelle l'action des étincelles produit une déviation en sens inverse de celle qui est due au courant de dépolarisation. Au points B et B₁, l'action des étincelles est nulle. Pour des forces électromotrices supérieures à celles qui correspondent aux points B et B₁, l'observation a montré qu'il se dégageait constamment de petites bulles de gaz à la pointe fine du détecteur.

GÉOLOGIE. — *Quelques résultats d'une mission dans le Gharb (Maroc occidental) en 1914* ⁽¹⁾. Note ⁽²⁾ de M. GEORGES LECOINTRE.

Le Trias se présente sous la forme de marnes bariolées, salifères ⁽³⁾ et gypsifères, avec cargneules, magnésite, suintements de bitume (Aïn-

⁽¹⁾ Exploration scientifique du Maroc organisée par la Société de Géographie.

⁽²⁾ Séance du 1^{er} mars 1916.

⁽³⁾ Exploitées par les indigènes à Souk-el-Arba du Gharb et au nord-est du Djebel Sarsar.

Qetran) ⁽¹⁾ et sources sulfureuses. De nombreux chaos de roches éruptives ⁽²⁾ (diabases, ophites à olivine, granites écrasés, gabbros et syénite alcaline) se trouvent au milieu de couches triasiques sans qu'il soit possible de leur attribuer une position stratigraphique. Ces roches éruptives, de même que des paquets de roches cristallophylliennes (schistes et calcaires cristallins), ont dû être entraînées par le Trias au cours des mouvements subis par cette masse éminemment plastique. C'est donc un Trias du type *intrusif*, fréquent d'ailleurs dans l'Afrique du Nord.

Le Nummulitique est bien visible dans la partie sud-ouest du massif des Macmoudas, où il se présente sous la forme de grès à *Nummulites* ⁽²⁾ alternant avec des marnes blanches, farineuses, à cordons de silex noirs, le tout affecté d'un pendage 20° sud-ouest. Ils sont surmontés de calcaires blancs, fendillés en tous sens, dont les cassures sont recimentées par de la calcédoine qui leur donne un aspect caractéristique. Ces calcaires ont laissé des témoins dans tout le Gharb jusque vers Souk-el-Arba. Je n'y ai pas trouvé de fossiles.

La transgression du Miocène s'est traduite par le dépôt de grès grossiers très calcaires. Au Djebel-Rheni, on les voit reposer en forte discordance sur le Nummulitique redressé. D'autre part, au Djebel-Kourt, les grès à *Chlamys* (*Equipecten*) cf. *liberata* Cossmann ⁽¹⁾ contiennent, remaniés, d'innombrables petits fragments de marnes rouges du Trias. Au Djebel Sidi-bou-Hachem, ils forment une voûte anticlinale par-dessus les marnes triasiques et un petit témoin de calcaires fendillés du Nummulitique.

A 2^{km} à l'est de Souk-el-Arba, une faille topographique, à relief inversé NS, montre, sur sa face ouest, les marnes du Trias avec diabases et syénite alcaline et, sur sa face est, une falaise rectiligne NS, formée de calcaires plongeant 30° S environ, où j'ai recueilli *Pecten corsicanus* Dep. et Rom., *Pecten varii radiatus* Ugolini, *Pecten* (*Manupecten*) sp., *Ostrea* (*Lopha*) aff. *hyotis*. Les couches miocènes ont subi, postérieurement à leur dépôt, de forts plissements. Au Djebel-Kourt, on les voit redressées à la

⁽¹⁾ Cette source a été l'objet d'une tentative d'exploitation pour pétrole [cf. MICHAUX-BELLAIRE, *Le Gharb* (*Archives marocaines*, 1913, p. 322)].

⁽²⁾ L'étude de ces matériaux a été entreprise par M. le lieutenant-colonel Azéma, à qui j'adresse ici mes remerciements.

⁽³⁾ L'auteur, mobilisé depuis août 1914, n'a pu terminer l'étude de ses matériaux. De ce fait certaines précisions ne pourront être apportées qu'après la guerre.

⁽⁴⁾ *Pecten scabrellus* Dujardin, non Lamarck.

verticale. Je rattacherai également au Miocène, à cause de leur position verticale, les argiles bleues à *Dentalium* de Souk-el-Arba.

Le Pliocène est visible surtout dans la région d'Arbaoua, où il a été respecté par l'érosion. Le fond des vallées est occupé par des argiles appartenant au Trias ou à l'Éocène. A mi-pente, on rencontre des sables jaunes, surmontés par un conglomérat rubéfié, à galets de quartzite, découpé en petits mamelons abrupts qui donnent au couronnement des plateaux un aspect dentelé caractéristique. Dans les sables jaunes, j'ai recueilli *Glycimeris glycimeris* Born, *Meretrix gigas* Lamk., *Terebratula*. Des intercalations lenticulaires de lumachelle contiennent : *Pecten planomediis* Sacco, *Chlamys excisa* Bronn, *Ostrea edulis* L., *Ostrea cucullata* Born. C'est le « faciès à Pectinidés » de M. Gentil. Cette lumachelle se retrouve très développée au sud de Lalla Zohra. A Aïn-Ksol, les couches sont horizontales; au monticule de Sidi-Kassem (cote 95), elles plongent 30° N-NE. L'autre flanc de ce petit anticlinal faillé est constitué par le Djebel-Chatba, où les couches plongent 40° S-SW. Elles contiennent *Ostrea cucullata* Born, *Anomia* sp., *Chlamys excisa* Born, *Natica*, *Balanus*, avec un faciès plus sableux.

Le sommet de la série de remblaiement pliocène serait formé par les conglomérats d'Arbaoua, lesquels ont dû à l'origine se raccorder en une surface continue. Mais depuis leur dépôt, la région a été affectée par des failles qui les ont portés à des altitudes variables. Le massif compris dans le triangle Arbaoua — Mouley-Cherif — Lalla-Mimouna et dans lequel les conglomérats sont portés à une altitude minima de 150^m, doit sa surrection à ce réseau de failles. Cet exhaussement aurait formé barrière en travers du cours de l'oued Mda, dont le cours primitif était EW et devait aboutir à la Zerga, en l'obligeant à faire un coude brusque vers le Sud et à aboutir dans la plaine du Sbou à Souk-el-Arba. Cette hypothèse expliquerait la plaine triangulaire de Haraïdin où les conglomérats sont à l'altitude de 75^m.

Pléistocène (région de Rabat-Kénitra). — Les grès de Rabat (1) présentent un faciès très littoral. J'y ai recueilli *Ostrea (gryphea)* sp., *Cerithium vulgatum* Brug., *Natica millepunctata* Lamk. var. *hebræa* Mtg, *Purpura hæma-*

(1) Mes prédécesseurs ont généralement attribué ces grès au Pliocène. Le seul fossile cité par M. Brives [*Voyage au Maroc* (Alger, Jordan), p. 479] est *Ostrea cucullata* Born. Cette espèce ne peut à elle seule être invoquée comme argument, puisqu'elle existe encore sur les côtes occidentales d'Afrique [cf. DAUTZENBERG, *Mission Gruvel* (*Annales de l'Institut océanographique*, t. 5, 1912, p. 83)].

stoma L., *Yetus Neptuni* Gmel, toutes espèces vivant actuellement sur les côtes occidentales d'Afrique.

Comme Mammifères, ont été recueillis dans des conditions d'authenticité absolue : 1° Canine d'*Hippopotamus* dans la tranchée de Salé, par le commandant Gérard; 2° échantillons provenant du puits de M. Thery (prof. 12^m). M. le professeur Boule a bien voulu me faire part en ces termes des résultats que lui a donnés leur étude : « Dernière molaire supérieure droite d'un Alcelaphe qui paraît être l'*Alcelaphus probubalis* Pomel sp. (*Boselaphus*) du gisement d'Aboukir et du lac Karar; molaire supérieure gauche d'un Équidé qu'on peut rapporter à l'*Equus mauritanicus* Pomel, de Ternifine; morceau de racine d'une molaire de *Rhinoceros* (?). Cet ensemble, quoique très insuffisant, me paraît être pléistocène et non pliocène, ni holocène. Ce sont les mêmes espèces que celles des gisements quaternaires de l'Algérie, avec silex taillés de formes chelléennes. »

Dans la région de Mehdiya, ces grès affleurent à peine le niveau de la haute mer et sont surmontés d'une série de dunes consolidées dont la faune fossile est identique à celle qui vit actuellement à leur surface : *Testudo ibera* Pallas, *Helix pisana* Müller var. aff. *Dehni* Rossm., etc. Leur formation est donc récente. Je les ai suivies le long du Ras-ed-Daoura jusque vers *Mouley-bou-Selham*. Nulle part, même à marée basse, la mer ne découvre le substratum de ces dunes dont elle a presque complètement rongé une première ligne (1).

BACTÉRIOLOGIE. — *Nouvelles recherches démontrant la réalité du microbisme latent dans les plaies de guerre cicatrisées.* Note (2) de MM. P. LECÈNE et A. FROUIN, présentée par M. Roux.

A l'époque déjà lointaine où Verneuil exposa sa doctrine du *microbisme latent* il n'y eut que peu de démonstrations scientifiques rigoureuses de la réalité de ce *microbisme* dont l'importance fut d'ailleurs très exagérée par son auteur, et trop souvent invoquée pour couvrir des succès opératoires, dont l'explication était beaucoup plus simple.

Il faut cependant reconnaître que l'intuition de Verneuil était parfaite-

(1) Cf. POBEGUIN, *Sur la côte ouest du Maroc. Falaises, dunes et barres* (Bulletin du Comité de l'Afrique française, Rens. Col., oct. 1907, p. 251).

(2) Séance du 1^{er} mai 1916.

ment juste : nous pouvons aujourd'hui en apporter nous-mêmes une nouvelle démonstration.

Nous avons chez 24 blessés de guerre recherché la présence de microbes *cultivables* à la surface des projectiles depuis longtemps enfermés dans les tissus. Les plaies d'entrée de ces projectiles étaient dans tous nos cas *parfaitement cicatrisées* et il n'existait plus, depuis plusieurs mois au moins, d'accidents inflammatoires.

Toutes nos opérations ont été faites avec les précautions de la technique chirurgicale la plus aseptique.

Dans trois cas, le projectile extrait et placé immédiatement dans le bouillon nutritif n'a donné naissance à *aucune culture*.

Dans dix-sept cas, le projectile extrait et placé immédiatement dans le bouillon nutritif a donné naissance à *des cultures plus ou moins abondantes* de microorganismes variés, tels que : staphylocoques, streptocoques et bacilles divers non identifiés : la plupart de ces microorganismes étaient facultativement anaérobies.

Enfin, dans 4 cas, nous avonsensemencé à la fois le projectile et sa coque fibreuse d'enveloppe que nous avons pu enlever en totalité, comme une petite tumeur. Les projectiles eux-mêmes dans ces 4 cas restèrent *stériles* ; au contraire, le magma provenant du caillot organisé qui tapissait *la paroi interne de la coque fibreuse* a donné naissance à *des cultures plus ou moins abondantes* de cocci et de bacilles.

L'existence, ainsi démontrée, de microorganismes dans la capsule d'enkystement du projectile, alors que celui-ci même était aseptique, nous a paru intéressante à signaler ; c'est, à notre avis, par cet englobement fibreux du corps étranger et des microbes qu'il a apportés avec lui, que l'on peut expliquer le plus simplement le « *microbisme latent* » des plaies de guerre.

Au point de vue chirurgical nous pensons que :

1° *Il est toujours préférable* (sauf très grandes difficultés opératoires) *d'enlever les projectiles de guerre*, même lorsque ceux-ci paraissent bien tolérés. On ne peut, à notre avis, jamais affirmer, tant que le corps étranger reste inclus dans les tissus, qu'une nouvelle poussée inflammatoire ne surviendra pas, soit spontanément, soit à la suite de manœuvres de mobilisation (mécanothérapie), soit à la suite d'un traumatisme accidentel.

2° Lorsqu'on enlève ces corps étrangers, il nous paraît d'une bonne et prudente pratique de toujours *établir un drainage*, ne serait-il que de courte durée. C'est à notre avis la seule méthode permettant d'éviter, à *coup sûr*,

des complications post-opératoires fâcheuses, dont les exemples sont d'ailleurs déjà nombreux.

3° Lorsque la chose est *anatomiquement possible*, il nous paraît également préférable d'enlever en masse, *comme une petite tumeur*, le projectile et sa coque fibreuse d'enveloppe : on évitera ainsi de laisser dans la plaie une coque fibreuse qui, comme nous l'avons montré, peut être infectée. Mais cette ablation en masse (projectile et coque) n'est possible que dans un nombre restreint de cas (dans notre pratique personnelle, 4 fois sur 24) et il n'est nullement dans notre intention d'ériger cette ablation en masse en méthode générale.

M. FARID BOULAD adresse une Note intitulée : *Sur la détermination du centre de courbure des trajectoires orthogonales d'une famille quelconque de courbes planes.*

A 15 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 heures.

A. LX.

ERRATA.

(Séance du 25 avril 1916.)

Note de **M. E. Baticle**, Calcul de la poussée exercée sur un mur de soutènement à parement intérieur plan par un massif pulvérulent à surface libre plane :

Page 632, lignes 10 et 11 du texte, *au lieu de soit conjuguée de Om dans (1) et de Om' dans (2), lire soit conjuguée de Om dans la première ellipse et de Om' dans la seconde.*